

AGNIESZKA CIEMIĘGA, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ,  
KATARZYNA MARESZ

## MONOLITY WĘGLOWE JAKO SORBENTY CO<sub>2</sub>

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą monolitów węglowych. W syntezie zastosowano metodę twardego szablownowania a jako matrycę użyto monolitu krzemionkowego. Otrzymano monolity, które charakteryzowały się przepływową strukturą makroporów oraz rozbudowaną siecią mikro- i mezoporów. Zbadano wpływ prekursora węgla na właściwości strukturalne oraz sorpcyjne. Stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną wykazywały materiały otrzymane z rezorcyny oraz fenolu.

*Słowa kluczowe:* monolity węglowe, sorpcja ditlenku węgla

The paper presents the results of study on the synthesis of carbon monoliths. The hard template method was used in the synthesis, where a silica monolith was applied as a structure scaffold. The obtained monoliths were characterized by a flow structure of macropores and an extensive network of micro and mesopores. The influence of the carbon precursor on the structural and sorption properties was investigated. It was found that the materials synthesized using resorcinol and phenol showed the highest sorption capacity.

*Keywords:* carbon monoliths, carbon dioxide sorption

### 1. WPROWADZENIE

Synteza materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze porów stanowi jeden z ważnych obszarów badawczych chemii materiałów [1-3]. Duża powierzchnia właściwa, objętość porów, uporządkowana ich struktura, która może być łatwo modyfikowana na etapie syntezy, w połączeniu z termiczną, chemiczną i mechaniczną stabilnością struktury węgla, otwiera pola zastosowania tych materiałów w adsorpcji, w tym sorpcji metali ciężkich [4, 5], ditlenku węgla [6, 7], katalizie [8-10], magazynowaniu nośników energii [11]. Duże zainteresowanie budzi potencjalne zastosowanie mezoporowatych struktur węglowych w biotechnologii, adsorpcji biomolekuł, katalizie enzymatycznej [12, 13]. Hydrofobowe właściwości materiałów węglowych oraz brak ładunku powierzchniowego skutkuje potencjalnie korzystniejszymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu np. do enzymów niż w przypadku mezoporowatych materiałów krzemionkowych [12].

Nanoporowate materiały węglowe można otrzymać w postaci proszku, włókien, rurek, prętów czy monolitów. Rozpatrując ich potencjalne zastosowania w sorpcji CO<sub>2</sub> czy w procesach katalitycznych, postać monolityczna materiału jest istotna, co potwierdzają wyniki badań krzemionkowych materiałów nanoporowatych [14, 15].

Znane są dwa główne sposoby syntezy mezoporowatych materiałów węglowych tzn., metoda twardego szablونowania oraz miękkiego odwzorowania [3, 16]. W pierwszym, nieorganiczną matrycę o uporządkowanej strukturze porów, np. krzemionkową (MCM-48, SBA-1, SBA-15, SBA-16) impregnuje się, następnie poddaje karbonizacji, a w etapie końcowym usuwa szablon krzemionkowy. Jako prekursorzy stosowane są najczęściej takie związki chemiczne jak glukoza, sacharoza, ksyloza, alkohol furfurylowy, alkohol krotonowy, żywice fenolowe [1, 17]. Otrzymany w ten sposób materiał węglowy jest do pewnego stopnia odwrotną repliką wyjściowej matrycy nieorganicznej. W metodzie miękkiego odwzorowania jako miękką matrycę czyli komponent strukturotwórczy wykorzystuje się kopolimery trójblokowe (np. Pluronic), a prekursorami węglowymi najczęściej są fenol, rezorcyna, formaldehyd. W wyniku procesu termicznego usieciowania prekursora węglowego w obecności samoorganizującej się miękkiej matrycy powstaje nanokompozyt, który następnie poddaje się obróbce termicznej, w efekcie której następuje rozkład kopolimeru blokowego, a karbonizacja w obojętnej atmosferze prowadzi do uzyskania uporządkowanego materiału węglowego [18-21].

W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie syntezą nanoporowatych monolitów węglowych, które mogą być zastosowane jako adsorbenty czy nośniki katalizatorów [22]. Zainteresowanie badaczy zorientowane jest na materiały węglowe o hierarchicznej, mezo/makroporowatej strukturze porów [9, 23-26]. Synteza tych materiałów na ogół prowadzona jest metodą twardego szablونowania z wykorzystaniem monolitów krzemionkowych jako szablونów porowatej struktury [9, 26].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem węglowych materiałów monolitycznych, syntetyzowanych metodą twardego szablونowania. Zbadano wpływ rodzaju prekursora na właściwości strukturalne materiałów oraz sprawdzono możliwości ich wykorzystania w adsorpcji ditlenku węgla.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 SYNTEZA MONOLITÓW WĘGLOWYCH

Porowate monolity węglowe otrzymano z wykorzystaniem metody twardego odwzorowania (repliki). We wszystkich materiałach szablونem struktury był monolit krzemionkowy o multimodalnej strukturze porów (M).

**Monolit krzemionkowy M.** Proces otrzymywania monolitów składał się z kilku etapów. W pierwszym etapie przygotowywano mezofazę, dodając kolejno do

roztworu kwasu azotowego odpowiednie ilości glikolu polietylenowego (PEG 35000), tetraetoksylanu (TEOS) oraz związku powierzchniowo-czynnego – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB), intensywnie mieszając aż do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór przelewano do polipropylenowych naczyń w kształcie wałców o średnicy 6 mm. Po zżelowaniu i starzeniu w temperaturze 40°C otrzymane monolity przemywano wodą destylowaną i poddawano obróbce w 1 M roztworze amoniaku. Po przemyciu wodą i wysuszeniu próbki kalcynowano w temperaturze 550°C.

**Monolity W-g.** Prekursorem węgla była glukoza. Monolit nasączano roztworem o składzie : glukoza : woda : kwas siarkowy – 5 g : 20 cm<sup>3</sup> : 0,34 cm<sup>3</sup>. Następnie poddawano polimeryzacji stosując program temperaturowy: t<sub>ot</sub>-24 godz., 40°C-24 godz., 110°C - 24 godz., 160°C - 5 godzin. Procedurę powtarzano jedno-, dwu-, trzy-, cztero- i pięciokrotnie (liczba warstw 1-5). Otrzymane monolity karbonizowano w przepływie azotu (1,5 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) w temperaturze 950°C przez 5 godzin. Następnie usuwano szablon krzemionkowy w roztworze 3M NaOH (t<sub>ot</sub>, 48 godzin), przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w 110 °C.

**Monolity W-r** zostały otrzymane stosując roztwór przygotowany według Juhl [27]. W łaźni lodowej zmieszano 6,6 g rezorcyny, 12,5 cm<sup>3</sup> 0,01M HCl i 2,5 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego. Po otrzymaniu klarownego roztworu dodano 9 cm<sup>3</sup> formaldehydu. Roztwór mieszano przez 10 minut, po czym nasączono nim monolit krzemionkowy, który następnie umieszczono w zamkniętym naczyniu w piecu w temperaturze 24°C na 24 godziny. Operację powtarzano trzykrotnie, po czym materiał karbonizowano, usuwano szablon krzemionkowy i suszono.

**Monolity W-m** otrzymano stosując zmodyfikowaną procedurę, zaproponowaną przez Liu [28]. Krótka: 0,61 g fenolu i 0,225 cm<sup>3</sup> 20% roztworu NaOH zmieszano w temperaturze 40°C. Po 10 minutach dodano 0,965 cm<sup>3</sup> formaldehydu (roztwór 37% wag.) Całość mieszano w 70°C przez 60 min. Do otrzymanego roztworu dodano mieszaninę 0,5 g melaminy i 0,89 cm<sup>3</sup> formaldehydu otrzymaną w 80°C. Po wymieszaniu w 70°C dodano 0,4 g F127. Po całkowitym rozpuszczeniu, otrzymaną mieszaninę nasączono monolityczne monolity krzemionkowe, które z kolei umieszczono w autoklawie i trzymano w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

Monolity W-r oraz W-m poddawano procesom karbonizacji, usuwania szablonu i suszenia w takich samych warunkach jak monolity W-g.

## 2.2 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Różne prekursorzy węgla i warunki syntezy przy zastosowaniu tego samego szkieletu krzemionkowego pozwoliły na otrzymanie materiałów o odmiennych właściwościach strukturalnych. Parametry tekstury wyznaczone zostały na podstawie izoterm adsorpcji azotu otrzymanych w temperaturze -196°C. Wyznaczano właściwości materiałów w mikro- i mezo- skali. Powierzchnię właściwą oraz objętość i średnicę mikroporów obliczono z równania Dubinina-Astakhova, natomiast

parametry mezostrukturalne wyznaczono metodą Barretta-Joynera-Halendy (BJH). Przed przystąpieniem do badań próbki poddano odgazowaniu w temperaturze 200°C. Pomiar wykonano w aparacie Micromeritics ASAP 2020.

Przepływową strukturą makroporów była weryfikowana na podstawie obrazów uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (Hitachi HD-2300A).

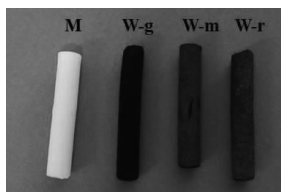
Spektroskopię w podczerwieni zastosowano do identyfikacji wiązań pomiędzy atomami węgla. Badania wykonano metodą transmisyjną. Próbkę rozcieńczano w KBr (stężenie próbki węglowej - 0,033%) następnie prasowano i analizowano za pomocą spektrometru Nicolet 4700.

Na podstawie analizy termogravimetrycznej, przeprowadzonej w temperaturze 30°C określono pojemność adsorpcyjną materiałów. Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w termogravimetrze STAR (Mettler Toledo) stosując przepływ CO<sub>2</sub> 20 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

#### 3.1. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Monolity krzemionkowe o wymiarach 40x4,5 mm zostały zastosowane jako szablony węglowej struktury. Próbki węglowe otrzymywano przez nasączenie krzemionkowych matryc roztworem zawierającym prekursor węgla. Procedurę powtarzano kilkakrotnie, do momentu braku dalszej możliwości sorpcji roztworu. Roztwory wypełniające pory materiału krzemionkowego ulegały polimeryzacji tworząc ciągłą strukturę pokrywającą szablon. Po procesie karbonizacji i usunięciu krzemionki otrzymywano porowate węglowe monolity. Podczas impregnacji pory nieorganicznego szablону wypełniane były prekursorem węgla, a grubość ścian szkieletu krzemionkowego definiowała średnice porów w węglowej replice. Średnica mezoporów w materiale węglowym była jednak mniejsza niż wynikałoby to z właściwości materiału odwzorowywanego, co przypisuje się kurczeniu krzemionki podczas karbonizacji.



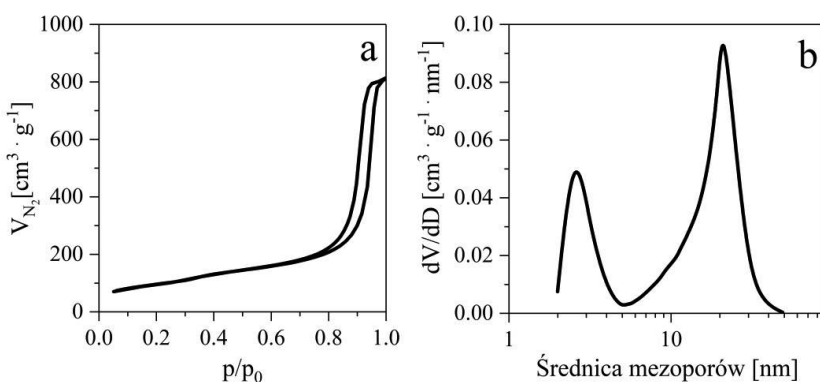
Rys. 1. Monolit krzemionkowy i monolity węglowe  
Fig. 1. Silica and carbon monoliths

Właściwości strukturalne krzemionkowego monolitu oraz materiałów węglowych zbadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz skaningowej

mikroskopii elektronowej. Obrazy otrzymane techniką SEM pozwoliły na obserwację przelotowej struktury.

Zastosowany monolit krzemionkowy, charakteryzował się hierarchiczną strukturą porów, tworzoną przez ciągłą strukturę transportowych makroporów o średnicach ok. 30  $\mu\text{m}$ .

Izotermę adsorpcji i desorpcji azotu materiału krzemionkowego (rys. 2) cechował kształt typowy dla materiałów mezoporowatych, z pętlą histerezy typu H1. Szybki wzrost adsorpcji azotu, związany z kondensacją kapilarną w porach, następował w zakresie ciśnień względnych 0,7-0,95, co świadczy o występowaniu porów o średnicach większych niż 10 nm. Analiza BJH potwierdziła występowanie bimodalnego rozkładu wielkości porów, osiągającego maksima dla średnic 3 oraz 20 nm (rys. 2).

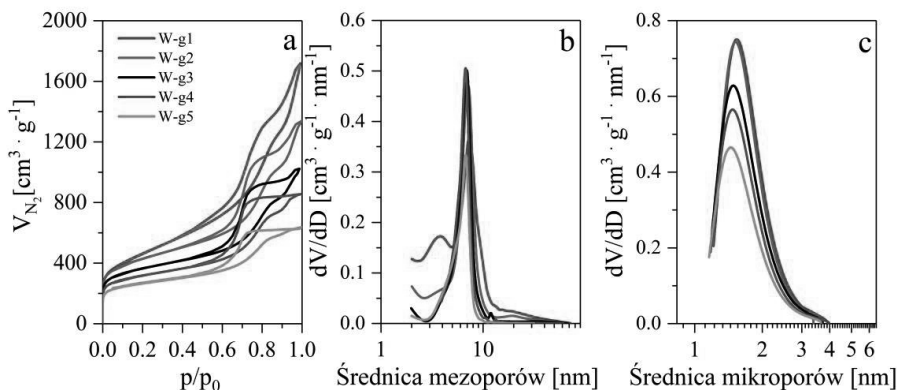


Rys. 2. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b) monolitu krzemionkowego

Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherm (a) and mesopore size distribution (b) of silica monolith

Zbadano wpływ ilości warstw na właściwości strukturalne monolitów serii W-g. Wyniki przedstawiono na rysunku 3 i w tabeli 1. Kształt izoterm próbek zmieniał się regularnie wraz ze zwiększającą się ilością warstw. Pętla histerezy przybierała stopniowo kształt klasyfikowany jako typ H2, charakterystyczny dla materiałów z połączonymi ze sobą porami butelkowymi. Zaobserwowano korelację pomiędzy ilością warstw węglowych a wartością ciśnienia względnego, przy którym następował szybki wzrost ilości adsorbowanego azotu: im większa ilość warstw, tym niższe ciśnienie, przy którym następowała kondensacja kapilarna. Taki przebieg izoterm świadczy o zmniejszaniu się średnic porów. Analiza krzywych rozkładu wielkości mezoporów i mikroporów pozwoliła stwierdzić, że w materiałach wygenerowano mezopory o średnicach 7-8 nm oraz mikropory o wielkości ok. 1,5 nm. Wraz ze zwiększeniem ilości warstw otrzymywano węższy rozkład wielkości a ich

objętość malała, co było wynikiem zwiększenia grubości szkieletu węglowego. Objętość mezoporów w próbce W-g5 była mniejsza o 62% w stosunku do próbki W-g1, podczas gdy objętość mikroporów zmniejszyła się o 37%.



Rys. 3. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b); rozkład wielkości mikroporów (c) monolitu W-g dla różnej liczby warstw

Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a), mesopore size distribution (b), micropore size distribution (c) of W-g monolith of different number of layers

Tabela 1. Parametry strukturalne próbek serii W-g  
Table 1. Structural parameters of W-g samples

Próbka	S [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mezo</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mikro</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	d <sub>mezo</sub> [nm]	d <sub>mikro</sub> [nm]
W-g1	1483	2,66	0,65	4; 7,3	1,55
W-g2	1446	2,07	0,62	7,2	1,51
W-g3	1299	1,58	0,55	7,0	1,48
W-g4	1133	1,32	0,47	6,8	1,47
W-g5	966	0,99	0,47	6,8	1,44

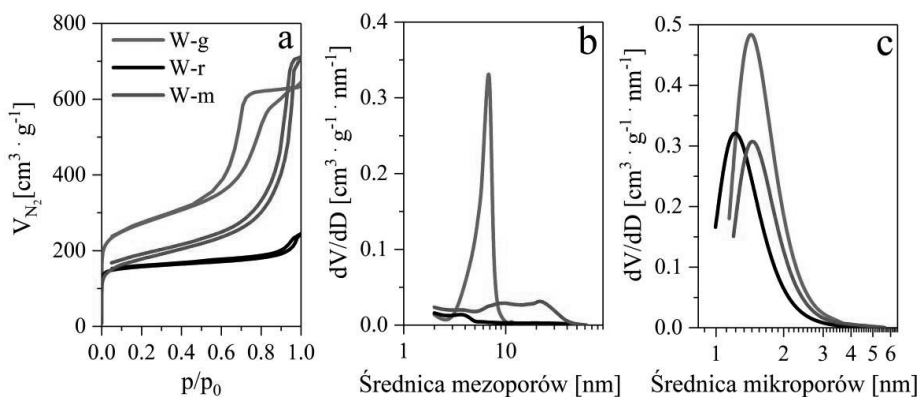
Powierzchnia właściwa wszystkich materiałów węglowych była większe niż materiału krzemionkowego, co wynika z obecności mikroporów. Występowanie mikroporów jest cechą charakterystyczną materiałów węglowych, zwłaszcza syntezowanych za pomocą prekursorów, których cząsteczki są ze sobą luźno związane, takich jak sacharoza czy glukoza [3].

W pracy porównano właściwości materiałów otrzymanych przez zastosowanie różnych prekursorów węgla: monosacharydu (glukozy), związków aromatycznych (rezorcyny) oraz związków aromatycznych zawierających azot (melaminy) (tabela 2).

Tabela 2. Parametry strukturalne monolitów  
Table 2. Structural parameters of monoliths

Nazwa próbki	S [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mezo</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>mikro</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	d <sub>mezo</sub> [nm]	d <sub>mikro</sub> [nm]
M	338	1,24	-	2,5; 21	-
W-g5	966	0,99	0,4	7	1,4
W-r	705	0,38	0,25	4; ~20	1,2
W-m	636	1,1	0,26	4; 9; 20	1,4

Izotermi węglowych monolitów W-g oraz W-m należą do typu IV. Kształt izotermi oraz niewielka, płaska pętla histerezy monolitu W-r, wskazują, że materiał jest mikroporowaty. Z kolei pętla histerezy typu H1 otrzymana dla materiału W-m jest charakterystyczna dla porów o kształcie cylindrycznym. Na rys. 4b przedstawiano rozkłady wielkości mezoporów. Stwierdzono, że w próbce W-m występowały pory w szerokim zakresie wielkości, a ich całkowita objętość wynosiła 1,1 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, natomiast objętość zaadsorbowanego azotu w porach próbki W-r była niewielka i wynosiła 0,38 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.



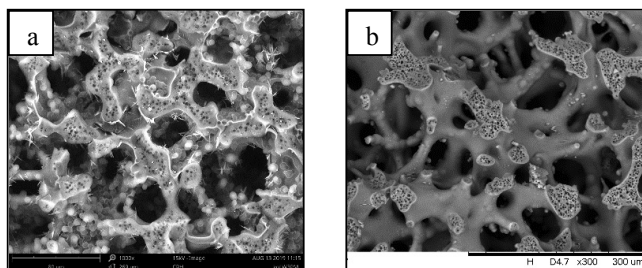
Rys. 4. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b), rozkład wielkości mikroporów (c) monolitów węglowych

Fig. 4. Adsorption/desorption isotherms (a), mesopore size distribution (b), micropore size distribution (c) of carbon monoliths

Materiały otrzymane przez zastosowanie prekursorów o dużej liczbie pierścieni aromatycznych (W-m i W-r) charakteryzowały się mniejszą objętością mikroporów oraz mniejszą powierzchnią właściwą. Taką zależność można przypisać trwałości wiązań nienasyconych pomiędzy atomami węgla w tych pierścieniach, która z kolei determinuje proces formowania się mikroporów podczas karbonizacji [29].

Zauważono, że materiały węglowe otrzymywane za pomocą prekursorów z pierścieniami aromatycznymi cechowała lepsza stabilność mechaniczna niż te otrzymane z glukozy. Należy jednak podkreślić, że wszystkie monolity wykazywały dobrą stabilność. Wyjątek stanowił monolit W-g1 po pierwszym cyklu polimeryzacji i usunięciu szkieletu krzemionkowego. Pokrycie matrycy prekursorem węgla w tym wypadku okazało się niewystraszające. Stabilność mechaniczną uzyskano w kolejnych etapach preparatyki. Zauważono skurczenie się materiałów po karbonizacji o 4-9%.

Obraz SEM (rys. 5) uzyskany dla materiału węglowego W-g5 pozwala stwierdzić, że jego struktura w skali makro pozostała przepływowa. Można jednak oczekiwać, że średnica makroporów uległaby zmniejszeniu podczas budowania kolejnych warstw na ściankach tworzących te pory.

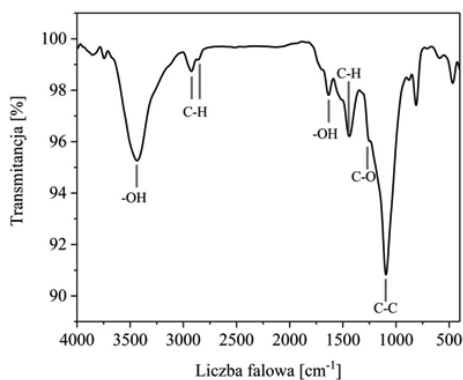


Rys. 5. Obraz SEM monolitu krzemionkowego (a) oraz W-g (b)  
Fig. 5. SEM image of silica (a) and W-g monolith (b)

### 3.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Widmo FTIR, uzyskane dla przykładowej próbki W-g przedstawiono na rys. 6. Pasma charakterystyczne dla materiałów węglowych, przypisywane ruchom stycznym (tangential motions) wiązań C-C w szkielecie, są wyraźnie widoczne dla liczby falowej  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Ponadto, można zaobserwować pasmo przy  $1250\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające za rozciągające drgania wiązań C-O. Drganiami rozciągającym grup hydroksylowych -OH odpowiada pasmo przy ok.  $3500\text{ cm}^{-1}$ , natomiast zginającym przy ok.  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Piki dla liczb falowych  $2900\text{ cm}^{-1}$  i  $2800\text{ cm}^{-1}$  są z kolei odpowiedzialne za występowanie symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H w grupie metylenowej. Absorbencja dla  $1420\text{ cm}^{-1}$  jest wynikiem występowania drgań zginających grupy C-H [30]. Uzyskane widmo bardzo dobrze koreluje z widmem czystej glukozy.





Rys. 6 Widmo FTIR próbki W-g5  
Fig. 6. FTIR spectrum of W-g5 sample

### 3.3. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE

Otrzymane materiały badano pod kątem możliwości ich wykorzystania jako adsorbenty CO<sub>2</sub>. Adsorpcję prowadzono w 30°C. Wyniki przedstawiono w tabeli 3. Przed procesem próbkę ogrzewano w atmosferze azotu w temperaturze 100°C celu usunięcia zaadsorbowanych gazów i pary wodnej z powietrza.

Tabela 3. Pojemność sorpcyjna monolitów węglowych  
Table 3. Sorption capacity of carbon monoliths

Nazwa próbki	Udział mikroporów [%]	Pojemność sorpcyjna [mmol·g <sup>-1</sup> ]	Stężenie powierzchniowe [mmolCO <sub>2</sub> ·m <sup>-2</sup> ]
M	-	0	0
W-g	29	1,05	1,1·10 <sup>-3</sup>
W-r	40	1,15	1,6·10 <sup>-3</sup>
W-m	17	0,78	1,3·10 <sup>-3</sup>

Największą pojemność sorpcyjną wykazywał monolit W-r. Nie zauważono bezpośredniej korelacji pomiędzy wielkością powierzchni właściwej oraz objętością porów w próbkach a właściwościami sorpcyjnymi. Jednak biorąc pod uwagę procentowy udział mikroporów w materiałach można zaobserwować silny związek pomiędzy ilością zaadsorbowanego ditlenku węgla a mikroporowością monolitów. Tę prawidłowość potwierdziły badania przeprowadzone dla próbki W-g przy różnej ilości warstw. Wyniki zestawione w tabeli 4 pozwoliły stwierdzić, że utworzenie kolejnych warstw sprzyja zwiększeniu udziału objętości mikroporów w całkowitej objętości porów, a tym samym wielkości adsorpcji.

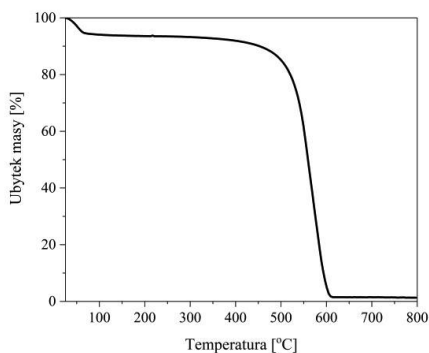
Tabela 4. Pojemność sorpcyjna monolitów serii W-g  
Table 4. Sorption capacity of W-g monoliths

Próbka	Udział mikroporów [%]	Pojemność sorpcyjna [mmol·g <sup>-1</sup> ]
W-g1	20	0,71
W-g2	23	0,72
W-g3	25	0,79
W-g4	26	0,81
W-g5	32	1,05

Pojemność sorpcyjną monolitów odniesiono do jednostki powierzchni adsorbentu (tabela 3). Uzyskane wyniki pokazują zdecydowanie lepsze właściwości sorpcyjne monolitów otrzymanych z prekursorów węglowych posiadających w swojej strukturze wiązania podwójne ( $\pi$ ). Tak syntetyzowane materiały charakteryzują się z reguły większą zasadowością, co sprzyja sorpcji CO<sub>2</sub>. Na właściwości adsorpcyjne próbki W-m, korzystny wpływ mógł również wywierać azot, który występował w melaminie - jednym ze składników mieszaniny syntezowej.

#### 3.4. STABILNOŚĆ TERMICZNA

Badania stabilności termicznej przeprowadzono metodą termograwimetryczną (rys. 7) dla próbki W-g5. Próbkę ogrzewano w przepływie powietrza do temperatury 800°C. Poniżej 150°C obserwowano ubytek masy związany z desorpcją pary wodnej znajdującej się w porach materiału. Wykazano, że monolit zachowuje stabilność do temperatury 360°C. Masa próbki po analizie wskazuje bardzo dobre usunięcie matrycy krzemionkowej; w próbce pozostało ok. 1% SiO<sub>2</sub>.



Rys. 7. Zależność ubytku masy od temperatury dla monolitu W-g5

Fig. 7. Mass loss vs. temperature for W-g5 monolith

## WNIOSKI

- Prekursory o odmiennych właściwościach chemicznych pozwoliły na otrzymanie monolitów węglowych o satysfakcjonującej stabilności mechanicznej i termicznej, właściwościach przepływowych i korzystnych parametrach strukturalnych.
- Właściwości sorpcyjne silnie zależały od parametrów strukturalnych, szczególnie od stosunku objętości mikroporów do objętości porów w materiale.
- Wykazano zależność pomiędzy zastosowanym prekursorem węgla a właściwościami sorpcyjnymi otrzymanych monolitów, wskazując na korzystne działanie azotu, obecnego w prekursorze (monolit W-m) oraz na zasadowość próbek, otrzymanych z prekursorów zawierających grupy aromatyczne (W-m, W-r).
- Wielkość powierzchni właściwej, objętość porów i rozmiar porów zależały odwrotnie proporcjonalnie od ilości warstw węglowych tworzących monolit.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$V$	– objętość porów, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pore volume
$S$	– powierzchnia właściwa wyznaczona z równania Dubinina-Astakhova surface area from Dubinin-Astakhov equation, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$d$	– średnica porów, nm pore diameter

## INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

mezo	– mezopory mesopores
mikro	– mikropory micropores

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., 1999. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem B.*, 103(37), 7743-7746.
- [2] Davis M.E., 2002. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417, 813-821.
- [3] Benzigar M.R., Talapaneni S.N., Joseph S., Ramadass K., Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahily K., Vinu A., 2018. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 2680-2721. DOI: 10.1039/C7CS00787F.

- [4] Shin Y., Fryxell D.G., Um W., Parker K., Mattigod S.V., Skaggs R., 2007. Sulfur- Functionalized Mesoporous Carbon. *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2897-2901. DOI: 10.1002/adfm.200601230.
- [5] A. Yazdankhah Y., Moradi S.E., Amirmahmoodi S., Abbasian M., Esmaeili Shoja S., 2010. Enhanced sorption of cadmium ion on highly ordered nanoporous carbon by using different surfactant modification. *Microporous Mesoporous Mater.*, 133, 45–53. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.04.012.
- [6] Liu L., Deng Q.-F., Hou X.-X., Yuan Z.-Y., 2012. User-friendly synthesis of nitrogen-containing polymer and microporous carbon spheres for efficient CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem.*, 22, 15540-15548. DOI: 10.1039/C2JM31441J.
- [7] Wei J., Zhou Z., Sun Z., Deng Y., Xia Y., Zhao D., 2013. A Controllable Synthesis of Rich Nitrogen- Doped Ordered Mesoporous Carbon for CO<sub>2</sub> Capture and Supercapacitors. *Adv. Functional Mater.*, 23, 2322-2328. DOI: 10.1002/adfm.201202764.
- [8] Rodríguez-Reinoso F., Sepúlveda-Escribano A., 2009. Carbon as catalyst support. In: *Carbon Materials for Catalysis*, Serp P., Figueiredo J.L., Eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. DOI: 10.1002/9780470403709.ch4.
- [9] Kim Y.-S., Guo X.-F., Kim G.-J., 2010. Synthesis of carbon monolith with bimodal meso/macroscale pore structure and its application in asymmetric catalysis. *Catalysis Today*, 150, 91-99. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.09.005.
- [10] Song P., Zhu L., Bo X., Wang A., Wang G., Guo L., 2014. Pt nanoparticles incorporated into phosphorus-doped ordered mesoporous carbons: enhanced catalytic activity for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 127, 307-314. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.068.
- [11] Almasoudi A., Mokaya R., 2014. A CVD route for the preparation of templated and activated carbons for gas storage applications using zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as template. *Microporous Mesoporous Mater.*, 195, 258-265. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.044.
- [12] Vinu A., Miyahara M., Sivamurugan V., Mori T., Ariga K., 2005. Large pore cage type mesoporous carbon, carbon nanocage: a superior adsorbent for biomaterials. *J. Mater. Chem.*, 15, 5122-5127. DOI: 10.1039/B507456H.
- [13] Sánchez-Sánchez Á., Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., 2015. pH-responsive ordered mesoporous carbons for controlled ibuprofen release. *Carbon*, 94, 152-159. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.062.
- [14] Maresz K., Ciemięga A., Malinowski J.J., Mrowiec-Białoń J., 2020. Effect of support structure and polyamine type on CO<sub>2</sub> capture hierarchically structured monolithic sorbents. *Chem. Eng J.*, 393, 123175. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123175.
- [15] Maresz K., Ciemięga A., Malinowski J.J., Mrowiec-Białoń J., 2017. Continuous-flow monolithic silica microreactors with arenesulphonic acid groups: structure-catalytic activity relationships. *Catalysts*, 7, 255. DOI: 10.3390/catal7090255.
- [16] Choma J., 2013. Mikro-mezoporowate węgle: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Inż. Ochrona Środowiska*, 16, 163-178.
- [17] Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R., Joo H., 2000. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates. *J. Phys. Chem. B*, 104, 7960-7968. DOI: 10.1021/jp000861u.
- [18] Choma J., Kloske M., Zawiślak A., Jaroniec M., 2007. Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska*, 29, 3-9.
- [19] Ma T. -Y., Liu L., Zhao D., 2013. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3977-4003. DOI: 10.1039/C2CS35301F.
- [20] Choma J., Jedynak K., Marszewski M., Jaroniec M., 2013. Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons. *Adsorption*, 19, 563-569. DOI: 10.1007/s10450-013-9479-6.

- [21] Enterría M., Figueiredo J.L., 2016. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon*, 108, 79-102. DOI: j.carbon.2016.06.108.
- [22] Antonietti M., Fechner N., Fellingner T.P., 2014. Carbon aerogels and monoliths: Control of porosity and nanoarchitecture via sol-gel routes. *Chem. Mater.*, 16, 196-210. DOI: 10.1021/cm402239e.
- [23] Taguchi A., Smatt J.-H., Lindén M., 2003. Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity. *Adv. Mater.*, 15, 1209-1211. DOI: 10.1002/adma.200304848.
- [24] Álvarez S., Fuertes A.B., 2007. Synthesis of macro/mesoporous silica and carbon monoliths by using a commercial polyurethane foam as sacrificial template. *Mater. Lett.*, 61, 2378-2381. DOI: j.matlet.2006.09.017.
- [25] Tao G., Zhang L., Hua Z., Chen Y., Guo L., Zhang J., Shu Z., Gao J., Chen H., Wu W., Liu Z., Shi J., 2014. Highly efficient adsorbents based on hierarchically macro/mesoporous carbon monoliths with strong hydrophobicity. *Carbon*, 66, 547-559. DOI: j.carbon.2013.09.037.
- [26] Loeh M.O., Badaczewski F., von der Lehr M., Ellinghaus R., Dobrotka S., Metz J., Smarsly B.M., 2018. Hard-templating of carbon using porous SiO<sub>2</sub> monoliths revisited-Quantitative impact of special confinement on the microstructure evolution. *Carbon*, 129, 552-563. DOI: j.carbon.2017.12.044.
- [27] Juhl A., Elverfeldt C., Hoffmann F., Fröba M., 2018. Porous carbon monoliths with pore sizes adjustable between 10nm and 2µm prepared by phase separation – New insights in the relation between synthesis composition and resulting structure. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 255, 271-280 DOI:10.1016/j.micromeso.2017.07.040
- [28] Dawei L., Zhang L., Penggang Lv., 2020. Facile synthesis of ordered mesoporous carbon monolith with close-packed microspheres structure through emulsion templating. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 297, 110056. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110056.
- [29] Vinu A., Anandan S., Anand C., Srinivasu P., Ariga K., Morita T., 2008. Fabrication of partially graphitic three-dimensional nitrogen-doped mesoporous carbon using polyaniline nanocomposite through nanotemplating method. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 109, 398-404. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.037.
- [30] Lipińska M.E., Rebelo S.L.H., Pereira M.F.R., Gomes J.A.N.F., Freire C., Figueiredo J.L., 2012. New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. *Carbon*, 50, 3280-3294. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.018.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ, KATARZYNA MARESZ

### CARBON MONOLITHS AS CO<sub>2</sub> SORBENTS

The synthesis of carbon materials with an ordered pore structure is one of the important research areas of material chemistry. The high specific surface area, large pore volume, ordered structure, which can be easily modified at the stage of synthesis, combined with the thermal, chemical and mechanical stability attract carbon materials for applications in adsorption, including sorption of heavy metals, carbon dioxide, and catalysis, energy storage. The potential application of mesoporous carbon materials in biotechnology, adsorption of biomolecules and enzymatic catalysis is of great interest.

Nanoporous carbon materials can be obtained in the form of powder, fibers, tubes, rods or monoliths. There are two main synthesis methods of mesoporous carbon materials, i.e. hard templating and soft templating approaches. In the first one, an inorganic matrix with an ordered pore structure, is impregnated

with a carbon precursor (e.g. glucose, sucrose, xylose, furfuryl alcohol, croton alcohol, phenolic resins, etc.), then it is carbonized, and in the final stage, the silica template is removed. The resulting carbon material is to some extent an inverse replica of the original inorganic matrix.

In recent years, the interest in synthesis of porous carbon monoliths, that can be used as adsorbents or catalyst supports, increased. The studies are focused on carbon materials with a hierarchical, meso/macroporous pore structure. The synthesis of these materials is usually carried out by the hard templating method with the use of silica monoliths as nanostructure templates.

The paper presents the results on carbon monolithic materials fabricated by nanocasting method. The influence of the type of precursor on the structural properties of materials was investigated and the possibilities of their use in adsorption of carbon dioxide were tested.

It was shown that precursors with different chemical properties allow to obtain carbon monoliths with good mechanical and thermal stability, flow properties and favorable structural parameters. The sorption properties strongly depended on the structural parameters, especially on the micropore content in the material. The relationship between carbon precursor and the sorption properties of monoliths was demonstrated, indicating the beneficial effect of nitrogen present in the precursor and the basicity of samples synthesized from precursors containing aromatic groups. The specific surface area, pore volume and pore size were inversely related to the number of carbon layers forming a monolith.

*Received: 16.11.2020*

*Accepted: 4.12.2020*